

**Composite nanometer polyester/layered silicate material and its prpen.****Publication number:** CN1324890**Publication date:** 2001-12-05**Inventor:** XU JINLONG (CN); LI NAITIANG (CN)**Applicant:** YIZHENG CHEMICAL FIBER CO LTD (CN)**Classification:****- International:** *C08G63/181; C08G63/78; C08K3/34; C08L65/00; C08G63/00; C08K3/00; C08L65/00; (IPC1-7): C08L65/00; C08K3/34***- European:****Application number:** CN20011013754 20010706**Priority number(s):** CN20011013754 20010706**Also published as:** CN1143872C (C)**Report a data error here****Abstract of CN1324890**

The present invention relates to a polyester/layered silicate nanometer composite material suitable for producing packing containers and its preparation method. It is characterized by that it includes aromatic binary carboxylic acid and/or aromatic binary carboxylic ester and dihydric alcohol, and utilizes two production methods of direct esterification and/or ester exchange condensation, and adds 0.01-11.0 wt% of layered silicate treated by special intercalation treatment agent in the above-mentioned direct esterification stage or polycondensation stage and ester exchange stage or polycondensation stage so as to obtain the invented polyester/layered silicate nanometer composite material.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01113754.1

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1143872C

[22] 申请日 2001.7.6 [21] 申请号 01113754.1

[71] 专利权人 中国石化仪征化纤股份有限公司

地址 211900 江苏省仪征市胥浦

[72] 发明人 徐锦龙 李乃祥

审查员 侯秋霞

[74] 专利代理机构 南京苏科专利代理有限责任公  
司

代理人 姚姣阳 夏 平

权利要求书 2 页 说明书 3 页

[54] 发明名称 聚酯 / 层状硅酸盐纳米复合材料及其  
其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及一种特别适用于生产包装容器(碳酸饮料、啤酒等)、热罐装瓶、重复罐装瓶的聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料及其制备方法。它包括有芳香族二元羧酸和/或芳香族二元羧酸酯与二元醇,通过直接酯化和/或酯交换缩聚两种生产方法,在芳香族二元羧酸直接酯化缩聚生产共聚酯的酯化阶段或缩聚阶段;在芳香族二元羧酸酯酯交换缩聚生产共聚酯的酯交换阶段或缩聚阶段,添加相对于共聚酯重量百分比含量 0.01 - 11.0wt% 的经特殊插层处理剂处理过的层状硅酸盐,得到聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料。

ISSN 1008-4274

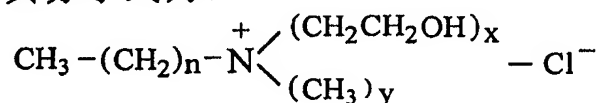
1. 一种聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料, 其包含有下列组份, 各组份的重量百分比为:

芳香族二元羧酸和 / 或芳香族二元羧酸酯 50%-70%

二元醇 25%-45%

有机层状硅酸盐 0.01%-10%

其中所述的有机层状硅酸盐是层状硅酸盐经过插层处理剂处理后的产物, 所述处理剂是同时具备长碳链和羟基基团的季胺盐类有机物, 其分子式为:



式中  $n=7-18$ ,  $x=1-3$ ,  $y=0-2$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的一种聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料, 其特征在于它的聚酯是由芳香族二元羧酸和 / 或芳香族二元羧酸酯、二元醇和层状硅酸盐通过直接酯化和 / 或酯交换、缩聚而成, 芳香族二元羧酸可为对苯二甲酸、间苯二甲酸、2, 6-萘二甲酸、1, 4-环己烷二甲酸中的一种; 所述的共聚酯的芳香族二元羧酸酯为对苯二甲酸、间苯二甲酸、2, 6-萘二甲酸、1, 4-环己烷二甲酸中相应的酯中的一种; 所述的共聚酯的二元醇为乙二醇、丁二醇、1, 3-丙二醇、戊二醇、对苯二酚、1, 4-环己烷二甲醇中的一种, 所述的共聚酯中的二元酸和二元醇可以是单一组份, 也可以是上述二酸、二醇的混合组份。

3. 根据权利要求 1 所述的一种聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料, 其特征在于所述的层状硅酸盐为钠基的蒙脱土, 或为钙基的蒙脱土, 其阳离子交换总容量为 40-200meq/100g。

4. 根据权利要求 1 所述的一种聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料, 其特征在于处理剂分子式中的  $n$  为 7-18, 有机层状硅酸盐含量为 1.0-3.0wt%。

5. 根据权利要求 1 所述的一种聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料, 其特征在于它还包括有其它添加剂组份, 其它添加剂组份为含有低于 15wt% 的助催化剂、消光剂、荧光增白剂、热稳定剂。

6. 根据权利要求 1 所述的一种聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料的制备方法, 其特征在于可以采用酯交换路线, 也可以采用直接酯化路线制备, 有机层状硅酸盐以乙二醇悬浊液的形式加入; 其层状

硅酸盐的处理方法为取经研磨至一定细度的上述层状硅酸盐 100-500 目，加水制成 0.1-10wt% 的悬浊液，强烈搅拌下，升温至 50-90℃，加入处理剂，加入量控制在 1: 0.8-3.0；在 30 分钟内逐渐升温至 100℃，保持 1 小时，自然冷却至室温；过滤，并用去离子水洗涤直至检测不出游离的处理剂；于真空、25-110℃ 下干燥；再次研磨至所需细度 100-500 目。

7. 根据权利要求 6 所述的一种聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料的制备方法，其特征在于其层状硅酸盐的处理方法为取经研磨至一定细度的上述层状硅酸盐 200-300 目，加水制成为 1-5wt% 的悬浊液，强烈搅拌下，升温至 50-90℃，加入处理剂，加入量控制在为 1:1.0-1.5；在 30 分钟内逐渐升温至 100℃，保持 1 小时，自然冷却至室温；过滤，并用去离子水洗涤直至检测不出游离的处理剂；于真空、25-110℃ 下干燥；再次研磨至所需细度 200-300 目。

8. 根据权利要求 6 所述的一种聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料的制备方法，其特征在于采用酯交换缩聚法制备聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料时，先将芳香族二元羧酸酯和二元醇按 1:1.1-1:2.0mol 的比例混合，Zn、Mn、Mg、Ca、Co 化合物一种或多种作酯交换催化剂，在 180-260℃ 下常压酯交换，再加入有机层状硅酸盐的乙二醇悬浊液 0.01-5.0wt%，同时加入 Sb、Ti、Ge、Sn 化合物一种或多种作缩聚催化剂，反应体系逐渐减压升温，直至高温 255-295℃、高真空，制备出上述聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料，经处理的层状硅酸盐的乙二醇悬浊液也可以在预缩聚阶段加入，还可以在缩聚阶段加入。

9. 根据权利要求 7 所述的一种聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料的制备方法，其特征在于直接酯化缩聚法制备聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料时，先将芳香族二元酸和二元醇按 1:1.1-1:2.0mol 的比例混合，再加入经处理的层状硅酸盐的乙二醇悬浊液，同时加入 Sb、Ti、Ge、Sn 化合物的一种或多种作催化剂，在 200-290℃、压力在 0.0-0.5MPa 下酯化，反应体系经过预缩聚 0.1-0.01MPa、220-270℃ 后，逐渐减压升温，直至高温 255-295℃、高真空，制备出上述聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料，经处理的层状硅酸盐的乙二醇悬浊液也可以在预缩聚阶段加入，也可以在缩聚阶段加入。

## 聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料及其制备方法

本发明涉及一种适用于包装容器（碳酸饮料、啤酒等）、热罐装瓶、重复罐装瓶等的制备的共聚酯纳米复合材料及其制备方法，特别为聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料及其制备方法。

聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）是一种用途广泛、产量很大的高分子材料，在纤维、薄膜、工程塑料等领域都有重大的生产应用价值。特别是 PET 的化学试剂稳定性、良好的力学性能、加工性能，使其在包装容器（瓶）制造领域近年来有了长足的发展。但 PET 本身气体阻隔性能仍存在不足，限制了在食品包装容器（瓶）或其它气体阻隔性能要求高的包装容器（瓶）领域的应用。

使用经过插层改性的层状硅酸盐对聚酯进行改性制备具有特殊性能的复合材料的研究有不少报道。CN97122065.4 报道了一种用经过插层处理以及硅烷封端处理的层状硅酸盐改性的 PET 复合材料，其插层剂为氨基酸或含较短碳链的醇胺；CN 1187506A 报道了一种用经过插层处理的层状硅酸盐改性的 PBT 复合材料，其插层剂为氨基酸或含较短碳链的醇胺或烷基氨盐。由于处理剂不能同时具备长碳链和羟基基团，使得对层状硅酸盐的插层效果和对聚酯材料的相容性不能较好的兼顾，导致复合材料的阻隔性效果不佳，透明度也受影响。因此这两种方法制备的材料更适用于纤维、工程塑料等领域的应用，而不适宜于包装容器的应用领域。

本发明的目的就是为了解决现有技术的上述不足而提供了一种可用于生产具有高透明度、良好气体阻隔性、优良吹塑加工性能的特别适用于包装容器（碳酸饮料、啤酒等）、热罐装瓶、重复罐装瓶等的制备的聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料及其制备方法。

本发明的目的是通过以下技术解决方案来实现的：

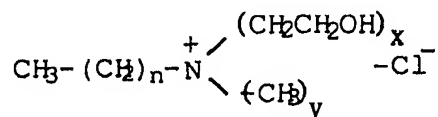
一种聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料，其包含有下列组份，各组份的重量百分比为：

芳香族二元羧酸和 / 或芳香族二元羧酸酯 50%-70%

二元醇 25%-45%

有机层状硅酸盐 0.01%-10%

其中所述的有机层状硅酸盐是层状硅酸盐经过插层处理剂处理后的产物，所述处理剂是同时具备长碳链和羟基基团的季胺盐类有机物，其分子式为：



式中  $n=7-18$ ， $x=1-3$ ， $y=0-2$ 。

前述的一种聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料的制备方法，其可以采用酯交换路线，也可以采用直接酯化路线制备，有机层状硅酸盐以乙二

醇悬浊液的形式加入；其层状硅酸盐的处理方法为取经研磨至一定细度的上述层状硅酸盐 100-500 目，加水制成 0.1-10wt% 的悬浊液，强烈搅拌下，升温至 50-90℃，加入处理剂，加入量控制在 1: 0.8-3.0；在 30 分钟内逐渐升温至 100℃，保持 1 小时，自然冷却至室温；过滤，并用去离子水洗涤直至检测不出游离的处理剂；于真空、25-110℃下干燥；再次研磨至所需细度 100-500 目。

本发明的目的还可通过以下技术措施来进一步实现：

前述的一种聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料，其中所述的聚酯是由芳香族二元羧酸和 / 或芳香族二元羧酸酯、二元醇和层状硅酸盐通过直接酯化和 / 或酯交换、缩聚而成，芳香族二元羧酸可为对苯二甲酸、间苯二甲酸、2, 6-萘二甲酸、1, 4-环己烷二甲酸中的一种；所述的共聚酯的芳香族二元羧酸酯为对苯二甲酸、间苯二甲酸、2, 6-萘二甲酸、1, 4-环己烷二甲酸等相应的酯中的一种；所述的共聚酯的二元醇为乙二醇、丁二醇、1, 3-丙二醇、戊二醇、对苯二酚、1, 4-环己烷二甲醇中的一种，所述的共聚酯中的二元酸和二元醇可以是单一组份，也可以是上述二酸、二醇的混合组份。

前述的一种聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料，其中所述的层状硅酸盐为钠基的蒙脱土，或为钙基的蒙脱土，其阳离子交换总容量为 40-200meq/100g。

前述的一种聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料，其中所述的处理剂分子式中的  $n$  为 7-18, 有机层状硅酸盐含量为 1.0-3.0wt%。

前述的一种聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料，其还包括有其它添加剂组份，其它添加剂组份为含有低于 15wt% 的助催化剂、消光剂、荧光增白剂、热稳定剂。

前述的一种聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料的制备方法，其中所述的其层状硅酸盐的处理方法为取经研磨至一定细度的上述层状硅酸盐 200-300 目，加水制成为 1-5wt% 的悬浊液，强烈搅拌下，升温至 50-90℃，加入处理剂，加入量控制在为 1: 1.0-1.5；在 30 分钟内逐渐升温至 100℃，保持 1 小时，自然冷却至室温；过滤，并用去离子水洗涤直至检测不出游离的处理剂；于真空、25-110℃下干燥；再次研磨至所需细度 200-300 目。

前述的一种聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料的制备方法，其中所述的采用酯交换缩聚法制备聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料时，先将芳香族二元羧酸酯和二元醇按 1:1.1-1:2.0mol 的比例混合，Zn、Mn、Mg、Ca、Co 化合物一种或多种作酯交换催化剂，在 180-260℃下常压酯交换，再加入有机层状硅酸盐的乙二醇悬浊液 0.01-5.0wt%，同时加入 Sb、Ti、Ge、Sn 化合物一种或多种作缩聚催化剂，反应体系逐渐减压升温，直至高温 255-295℃、高真空，制备出上述聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料，经处理的层状硅酸盐的乙二醇悬浊液也可以在预缩聚阶段加入，还可以在缩聚阶段加入。

前述的一种聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料的制备方法，其中所述的直接酯化缩聚法制备上述聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料时，先将芳香族二元酸和二元醇按 1:1.1-1:2.0mol 的比例混合，再

加入经处理的层状硅酸盐的乙二醇悬浊液,同时加入 Sb、Ti、Ge、Sn 化合物的一种或多种作催化剂,在 200-290℃、压力在 0.0-0.5MPa 下酯化,反应体系经过预缩聚 0.1-0.01MPa、220-270℃后,逐渐减压升温,直至高温 255-295℃、高真空,制备出上述聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料,经处理的层状硅酸盐的乙二醇悬浊液也可以在预缩聚阶段加入,也可以在缩聚阶段加入。

本发明的优点在于采用本发明所述方法制备的聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料,具有高透明度、良好的气体阻隔性、优良吹塑加工性能,可应用于包装容器(碳酸饮料、啤酒等)、热罐装瓶、重复罐装瓶等的制备。

下面结合实施例对本发明做进一步的描述,但本发明不局限于以下实例。

实施例一:

用 DMT 法生产聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料:

将对苯二甲酸二甲酯和乙二醇按 1:1.9mol 的比例混合,用  $Zn^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  等作酯交换催化剂,在 180-260℃下常压酯交换,再加入经处理的层状硅酸盐的乙二醇悬浊液(层状硅酸盐占理论 PET 产量的 2.0wt%),同时加入  $Sb(Ac)_3$  等作缩聚催化剂,反应体系逐渐减压升温,直至高温(275-285℃)、高真空( $\leq 133Pa$ ),生产出特性粘度为 0.65 的聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料。 $O_2$  透过率(25℃, 50% RH):  $1.50 \times 10^{-15} cm^3 \cdot cm / (cm^2 \cdot s \cdot Pa)$ , 相对常规 PET 值为  $8.50 \times 10^{-15} cm^3 \cdot cm / (cm^2 \cdot s \cdot Pa)$ ; 光透过率 92%, 雾度 1.5, 常规 PET 光透过率 91%, 雾度 5.1。

实施例二:

用 PTA 法生产聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料:

将对苯二甲酸和乙二醇按 1:1.9mol 的比例混合,加入经处理的层状硅酸盐的乙二醇悬浊液(层状硅酸盐占理论 PET 产量的 2.0wt%),加入  $Sb(Ac)_3$  作催化剂,在 180-260℃下、压力在 0.2-0.5Mpa 下酯化,反应体系经过预缩聚(0.1-0.01MPa、220-270℃)后,逐渐减压升温,直至高温(275-285℃)、高真空( $\leq 133Pa$ ),生产出特性粘度为 0.64 聚酯切片。 $O_2$  透过率(25℃, 50% RH):  $1.62 \times 10^{-15} cm^3 \cdot cm / (cm^2 \cdot s \cdot Pa)$  相对常规 PET 值为  $8.50 \times 10^{-15} cm^3 \cdot cm / (cm^2 \cdot s \cdot Pa)$ ; 光透过率 92%, 雾度 1.5, 常规 PET 光透过率 91%, 雾度 5.1。

对比例一:

将对苯二甲酸和乙二醇按 1:1.9mol 的比例混合,加入经二乙醇胺处理的层状硅酸盐的乙二醇悬浊液(层状硅酸盐占理论 PET 产量的 2.0wt%),加入  $Sb(Ac)_3$  作催化剂,在 180-260℃下、压力在 0.2-0.5MPa 下酯化,反应体系经过预缩聚(0.1-0.01MPa、220-270℃)后,逐渐减压升温,直至高温(275-285℃)、高真空( $\leq 133Pa$ ),生产出特性粘度为 0.64 聚酯切片。 $O_2$  透过率(25℃, 50% RH):  $3.21 \times 10^{-15} cm^3 \cdot cm / (cm^2 \cdot s \cdot Pa)$ ; 聚酯发雾,透明度差。